



CHEM-A1230 – Orgaanisen kemian perusteet

Prof. Juha Siitonen
Aalto-yliopisto
Kevätlukukausi 2022

Kurssikello

1.

Molekyylin rakenne

2.

Additio karbonyyliin

3.

Substituutio karbonyyliin

4.

Enolaatti nukleofiilinä

Yksikkö 2.1:
n-tyyppinen nukleofiili + karbonyyli,
reaktionmekanismi, kaarinolet, rintamaorbitaalit

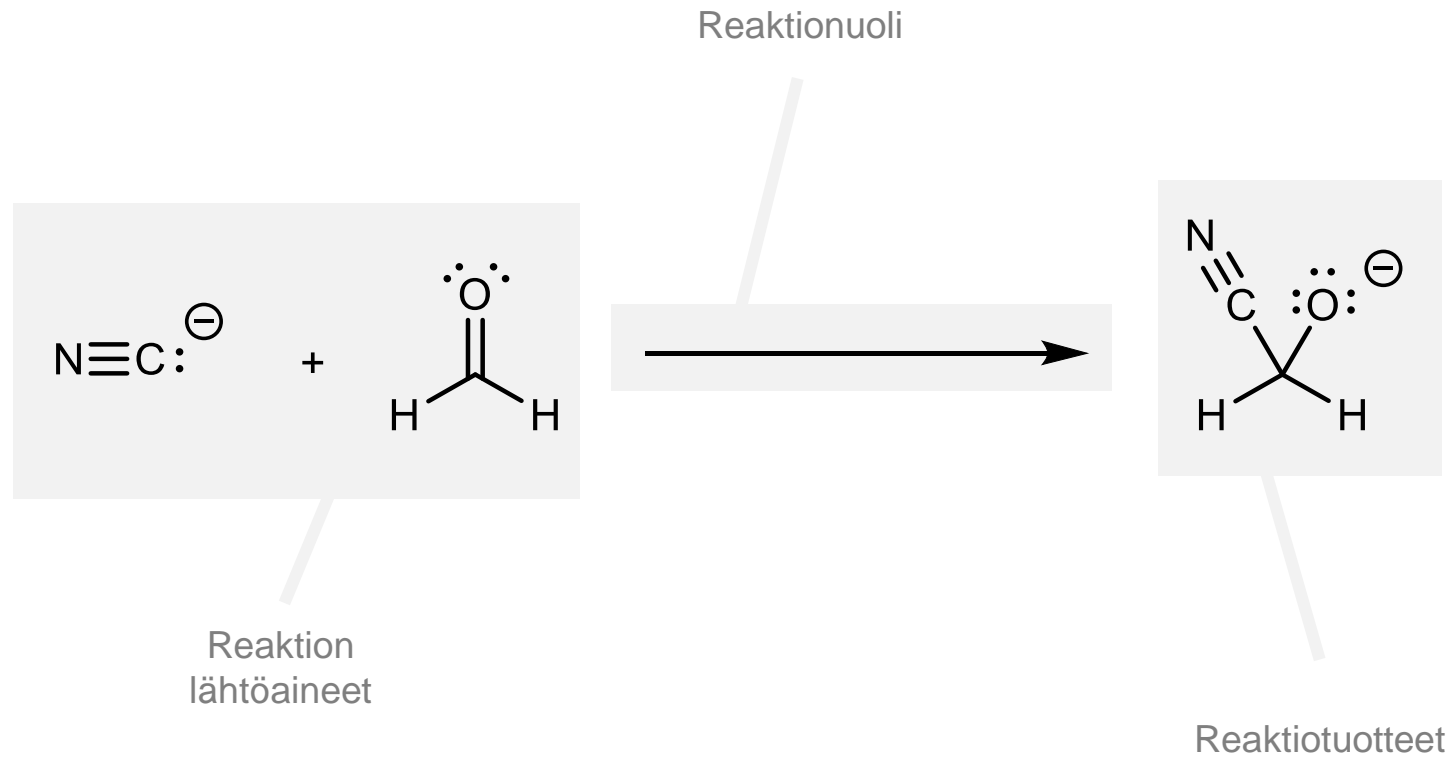
Clayden kappalet 5 ja 6
Harjoitustehtäväpaketti 4

Näytös 1:

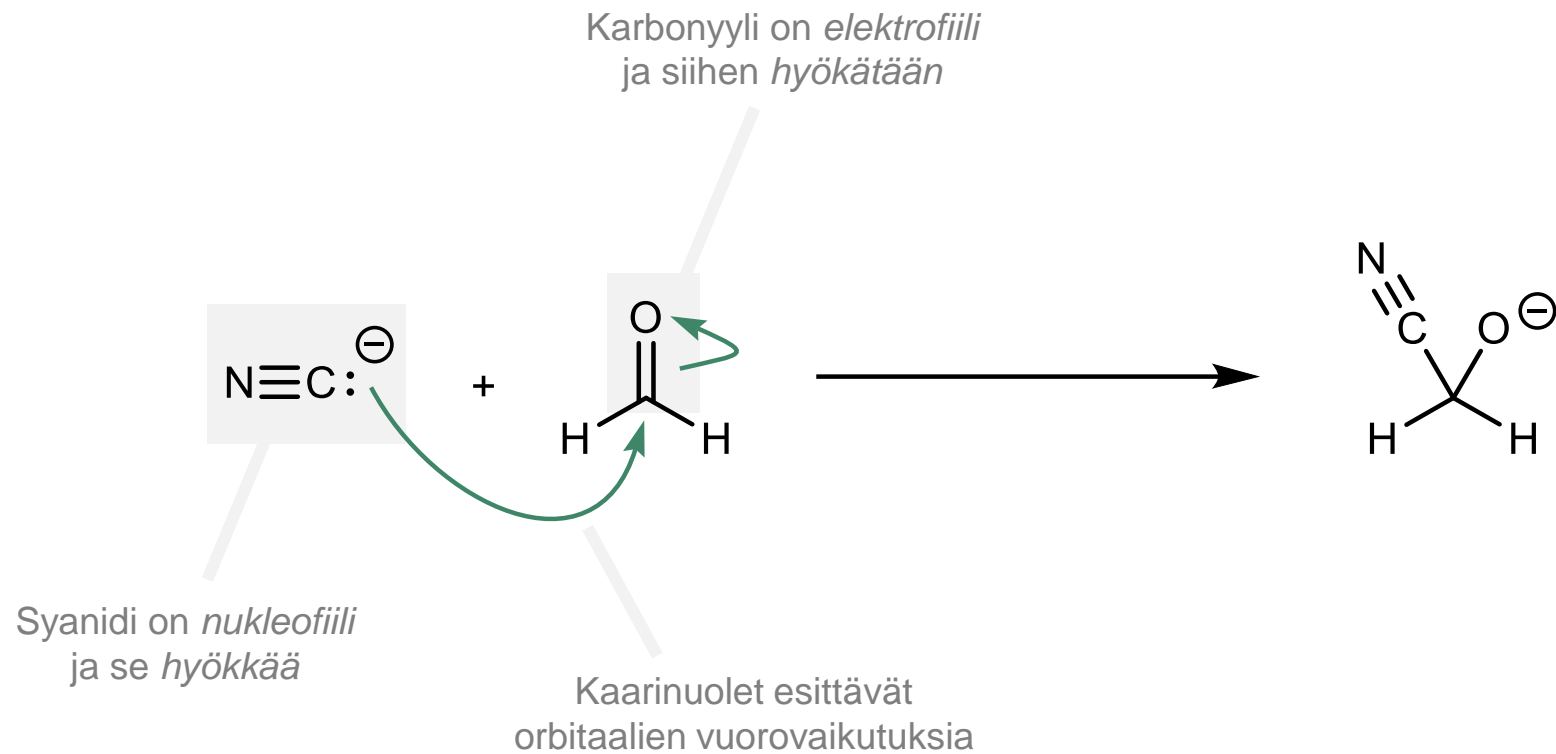
Reaktio

Reaktion esittäminen **kokonaisreaktioyhtälönä**

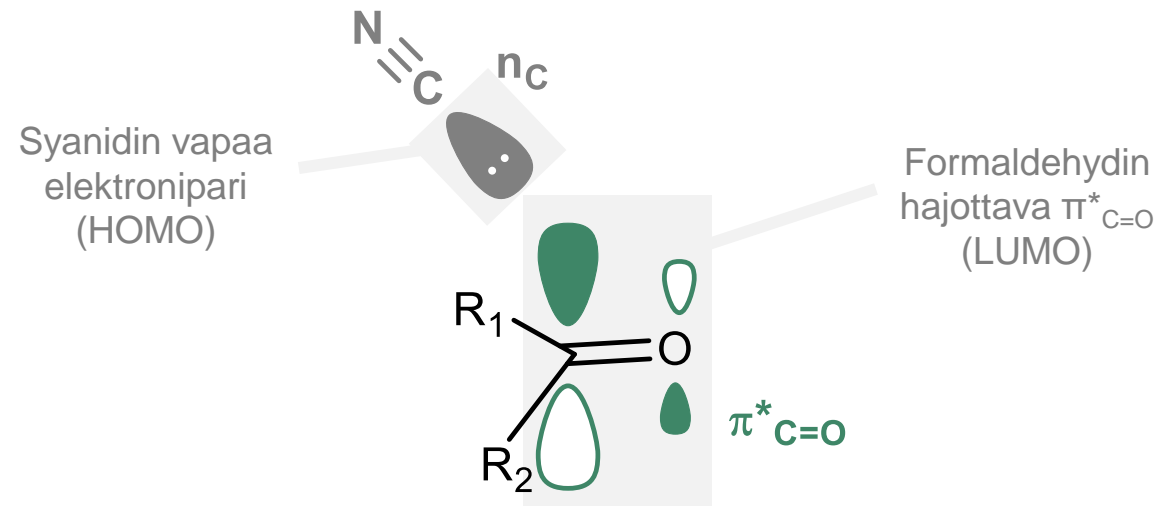
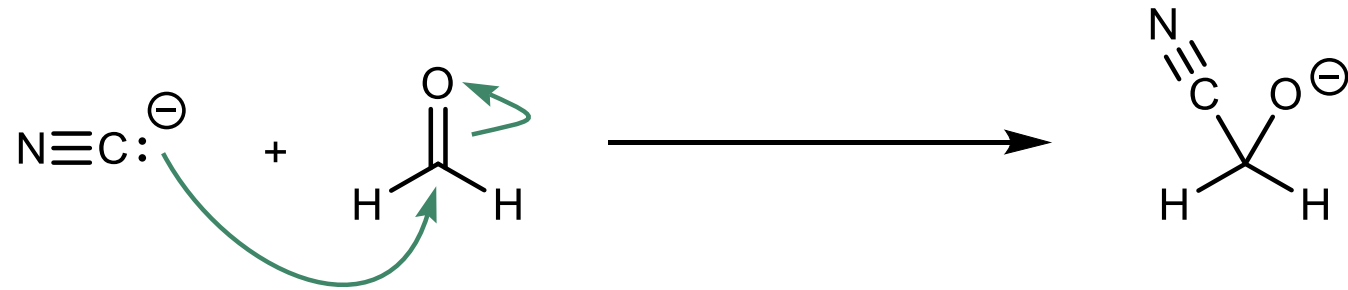
- Asioita joita tämä ei selvennä: Miksi syanidi hyökkää hiileen, ei happeen? Miksi kaksoissidos katkeaa? Mistä happelle tulee e-pari?



Reaktiomekanismin esittäminen kaarinoilien avulla

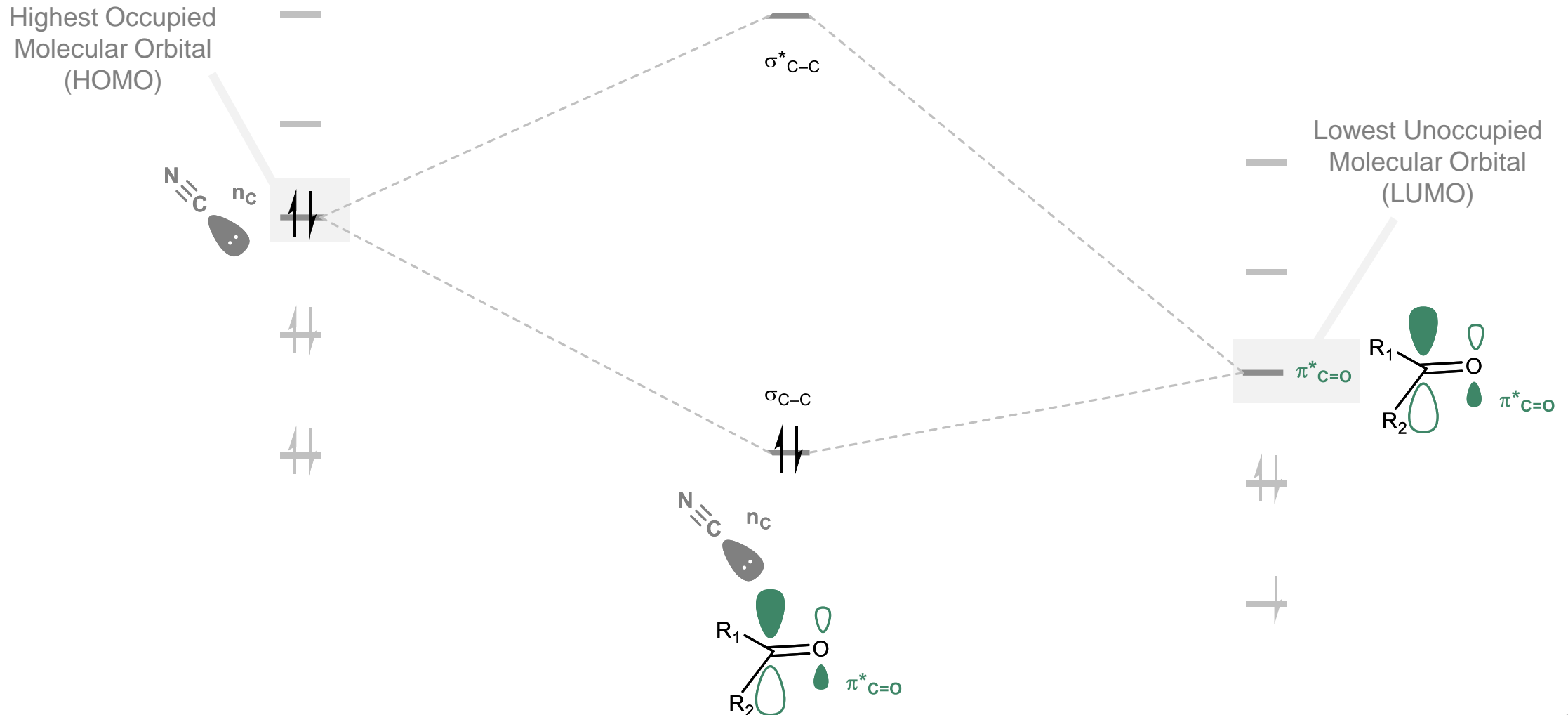


Reaktiomekanismin esittäminen rintamaorbitaalien avulla



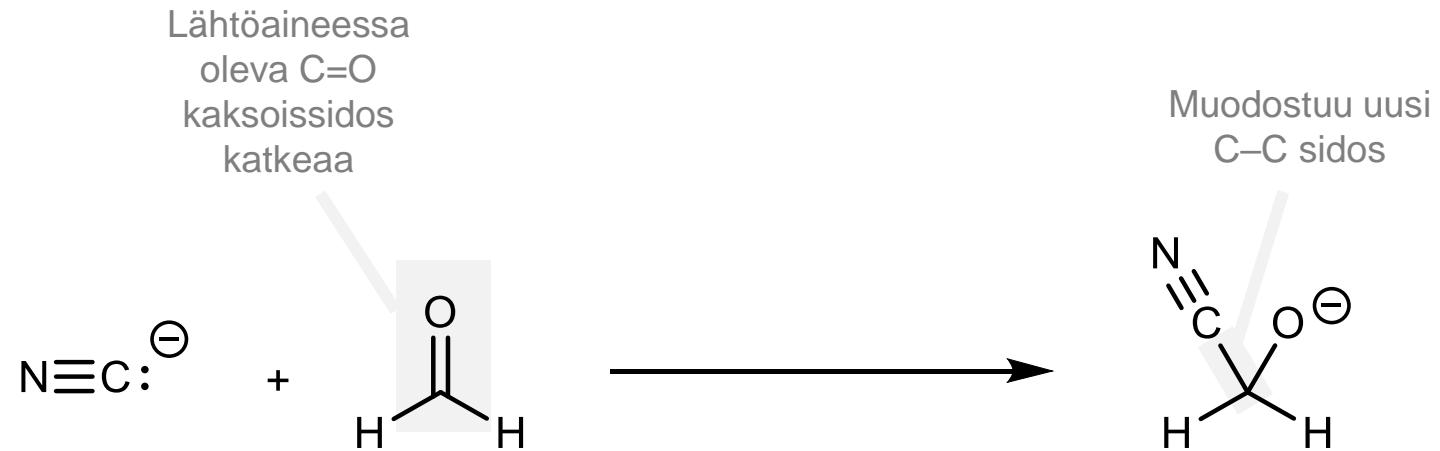
Reaktiomekanismin esittäminen rintamaorbitaalien avulla

- **Rintamaorbitaaliteoria:** Kemiallinen reaktio tapahtuu kun nukleofiilin HOMO ja elektrofiilin LUMO vuorovaikuttavat.

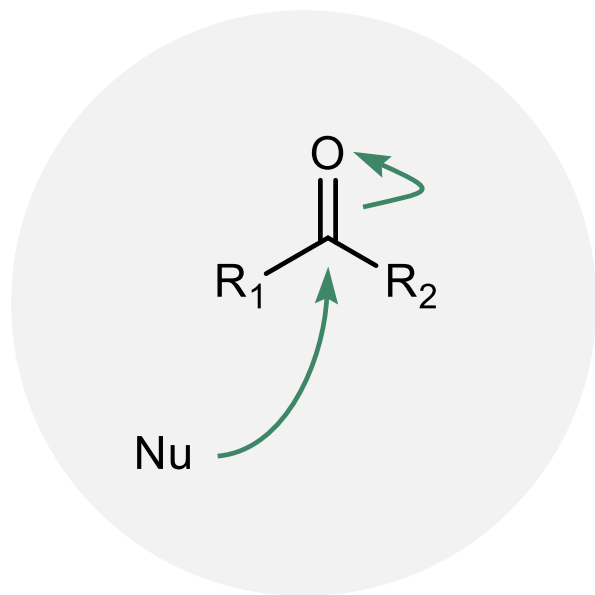


Reaktion tutkiminen: **Katkeavat ja muodostuvat sidokset**

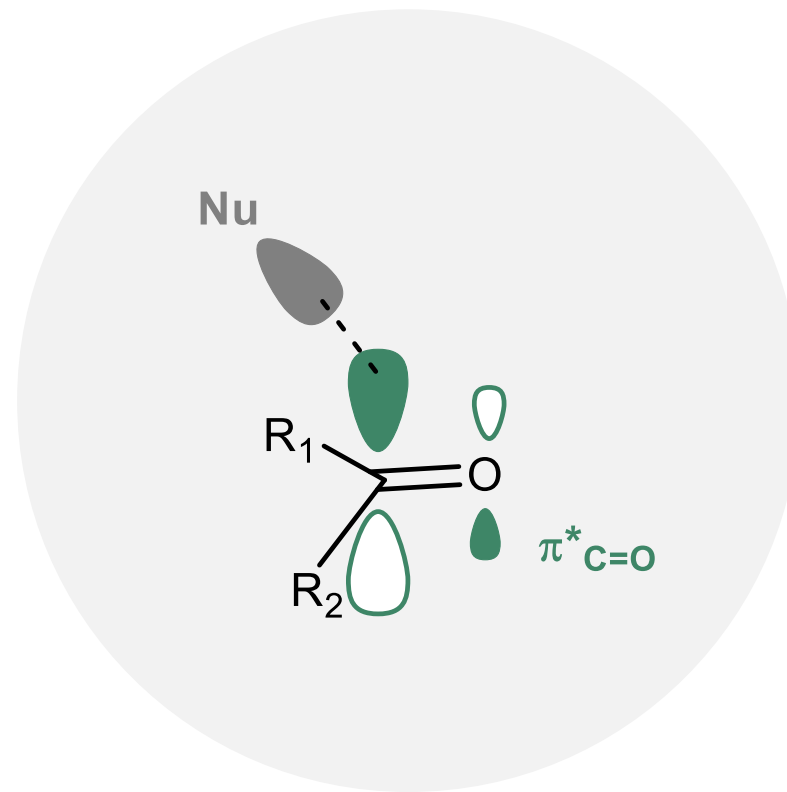
- **Katkeavat ja muodostuvat sidokset:** Analysointi helpottaa paljon mahdollisen mekanismin ymmärtämistä ja piirtämistä.



Kaarinoolet ja orbitalivuorovaikutukset ovat erottamattomat



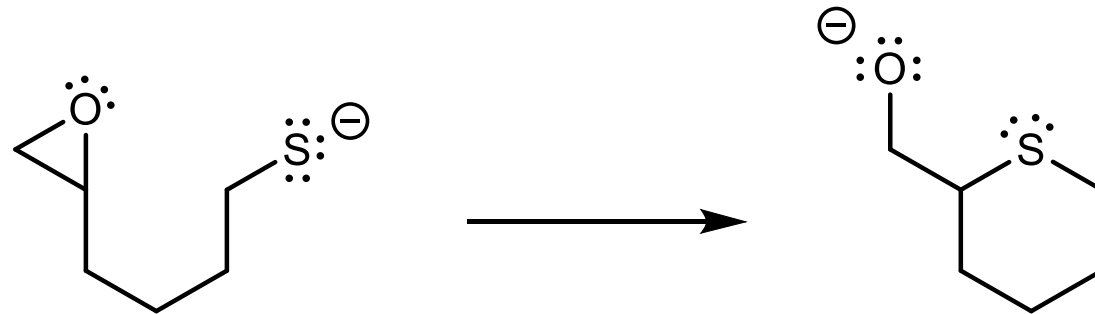
Saman ilmiön
mallittaminen
kahdella tavalla



Näytös 2:
Kaarinuolia

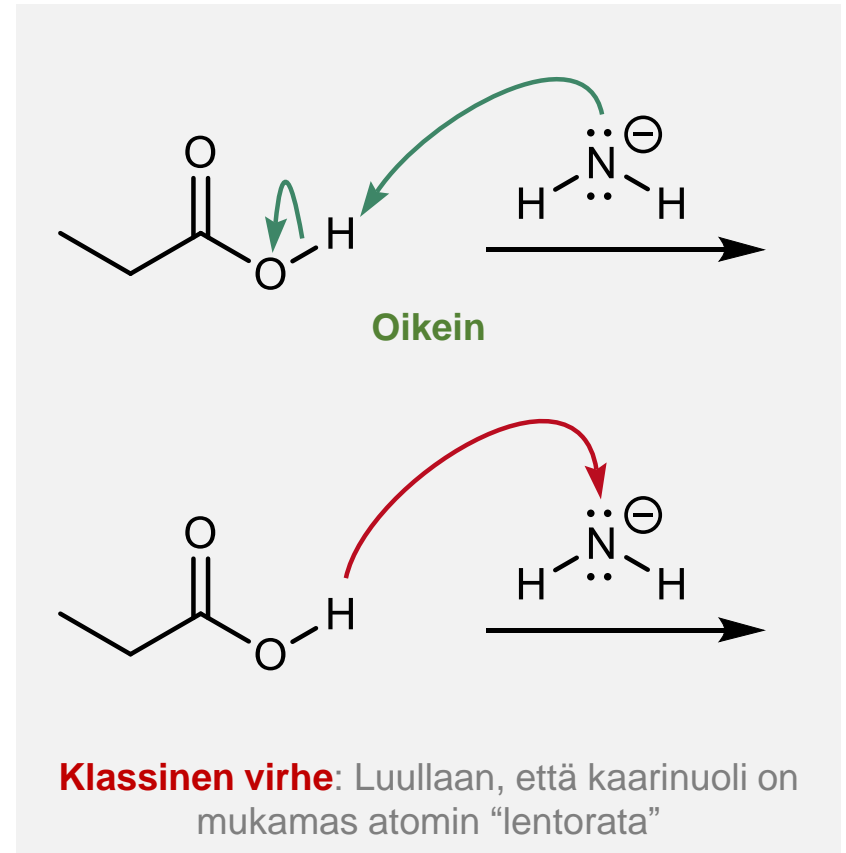
Jokaiselle kokonaisreaktioyhtälölle on olemassa kaarinuolimekanismi

- Mekanismia **ei kuulu** opetella ulkoa, se kuuluu päätellä.
- Kaarinuolella voidaan tehdä kaksi manipulaatiota: a) muodostaa sidos b) katkaista sidos
- Mekanismi on matemaattisen tarkka esitys reaction tapahtumista. Elektronien, varausten ja atomien määrien **on säilyttävä**.



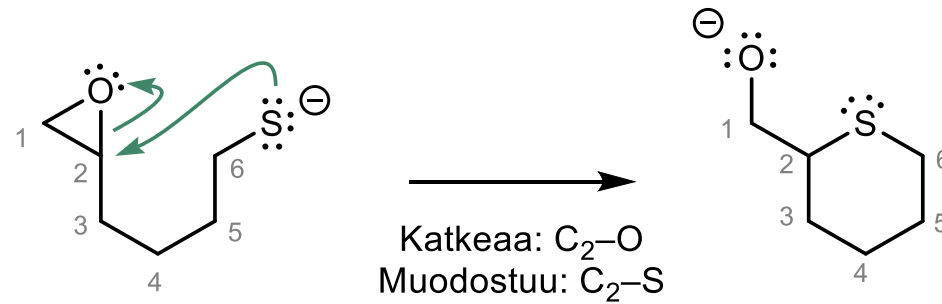
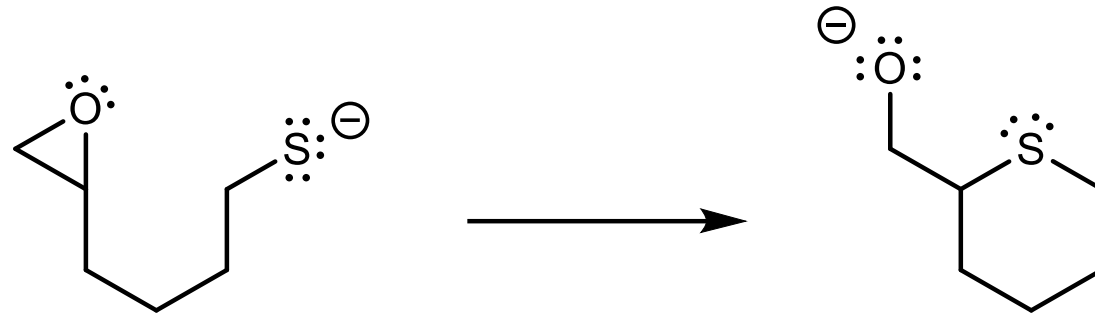
Mistä tietää menikö mekanismi oikein?

- **Varausten on säilyttävä** jokaisen mekanismin vaiheen yli.
- Varmista, että **nuoli menee oikeaa suuntaan** Nu HOMO → EI LUMO
- Ne kaksi atomia joita kaarinuoli yhdistää, muodostaa keskenään sidoksen
- Korkeanergiset välituotteet (yli 2 formaalia varausta) **eivät ole todennäköisiä**.
- Älä yritä oikoa mekanismeissa, **piirrä jokainen askel ja sidos näkyviin**.
- Älä piirrä reaktiotuotetta ja sitten yritä arvata mekanismia.
- Kaarinolet **eivät koskaan törmää toisiinsa, eivätkä divergoi**.



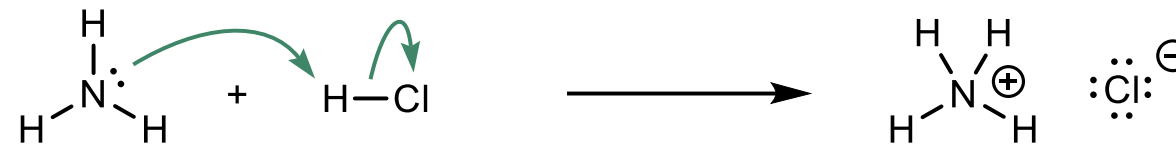
Renkaanmuodostus

- Seuraava reaktio muodostaa renkaan. Esitä kaarinuolimekanismi.



Suolahappo ja ammoniakki

- Yläkoulusta tuttu reaktio, jolla valmistetaan salmiakkia: $\text{HCl} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$. Esitä kaarinuolimekanismi:



Katkeaa: H-Cl
Muodostuu: N-H

Joskus mekanismit ovat monivaiheisia

- Seuraavassa syanidin ja formaldehydin reaktio suoritetaan vedessä. Esitä reaktiomekanismi. Reaktio on useampivaiheinen.

